

07 JAN 2003

10/520466
#2

PCT/JP03/08529

04.07.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月10日

REC'D 22 AUG 2003
WIPO PCT

出願番号
Application Number: 特願2002-201112
[ST. 10/C]: [JP2002-201112]

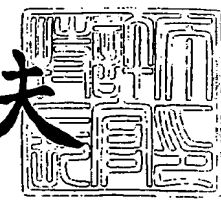
出願人
Applicant(s): 株式会社トクヤマ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3063315

【書類名】 特許願

【整理番号】 TTP0207102

【提出日】 平成14年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B033/12

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1-1 株式会社トクヤマ内

【氏名】 福永 顕治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1-1 株式会社トクヤマ内

【氏名】 林 浩克

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1-1 株式会社トクヤマ内

【氏名】 福田 健太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【代表者】 中原 茂明

【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3丁目 3番 1号 株式会社トクヤマ
知的財産部 電話 03-3499-8946

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003584

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録シート用塗工液

【特許請求の範囲】

【請求項1】 極性溶媒中にBET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカ粒子及びバインダーを含有する極性溶媒よりなるインクジェット記録シート用塗工液であって、該塗工液をシリカ濃度が1.5重量%となるように希釈して測定される透過率が20%以上であることを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液。

【請求項2】 BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカの水性ケーキであって、シリカ濃度5重量%となるように水に解砕して得られる水性分散液をシリカ濃度1.5重量%となるように希釈した分散液の光散乱指数（n値）が2以上である沈降シリカケーキとバインダーとを極性溶媒に分散させることを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、極性溶媒中に沈降シリカ及びバインダーを含有する新規なインクジェット記録シート用の塗工液（以下、単に塗工液とも云う。）に関する。詳しくは、一次粒子径が比較的小さい沈降シリカが極めて高分散した状態で含有された、透明性、安定性が良好な塗工液を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット用記録紙の塗工液には、インク吸収層を形成するために微粒子のシリカやアルミナ等の無機微粉体を使用される。特に近年では、市場から写真並みの画質が得られるインクジェット用記録紙が求められていることから、インク吸収層の透明性が重要な因子となっている。インク吸収層の透明性が高いほど、シートに打ち込まれたインク濃度の濃淡が鮮明になり、得られた画像に色の深みを感じられ、写真並みの画質を実現することが可能となる。

【0003】

インクジェット用記録紙のインク吸収層の透明性は、塗工液の透明性に関係しており、インク吸収層に使用する上記の無機酸化物微粒子の分散性が高いほど好ましい。

【0004】

分散性の高いシリカ粒子としては、珪酸ナトリウム溶液を原料とし、イオン交換樹脂等によって脱ナトリウム化し、アンモニア等によるpH調整で安定化するという工程で製造されるコロイダルシリカが代表的である。しかし、一般的にコロイダルシリカは、極性溶媒中において、該一次粒子が単分散した状態で存在するために、塗工液の原料として使用した場合、インク吸収層のインク吸収性が低い。

【0005】

上記インク吸収層のインク吸収性を高くするためには、極性溶媒中にシリカの一次粒子が凝集した状態で分散されることが必要である。上記凝集粒子を分散せしめたシリカ分散液として、四塩化珪素を酸素素火炎中で燃焼して製造する乾式シリカ、珪酸アルカリ水溶液と酸とを反応せしめてシリカ粒子を析出させる、いわゆる「沈澱法」により製造された沈降シリカ、あるいは、珪素のアルコキシドを原料としてアルカリ性もしくは酸性の含水溶媒中で加水分解して製造するゾル-ゲル法シリカ等を極性溶媒中で予備分散した後、高圧ホモジナイザーを用いて微粉碎処理を行うことにより得られたシリカ分散液が知られており（特開平9-142827号公報、特開平10-181190号公報、特開2001-19421号公報等）、前記塗工液の原料として好ましく使用されている。

【0006】

特に、上記沈澱法で製造される沈降シリカは、インク吸収性に優れているだけでなく、生産性にも優れるため塗工液の原料として期待されている。

【0007】

ところが、上記沈降シリカを使用して得られる分散液は、乾式シリカと比較してシリカ粒子が強い凝集構造をもつため、極性溶媒中において、乾式シリカ並みの微細な凝集粒子の状態まで高度に分散させることができず、これにより塗工液の透明性が低下するといった問題があった。この凝集の傾向は、シリカの一次粒

子径が小さいほど、換言すれば、シリカの比表面積が大きいほど強いため、凝集粒子が粗大化して分散の困難さが増加する。

【0008】

そのため、沈降シリカを使用して得られる塗工液は、その透明性において満足できるものではなく、かかる塗工液を使用して形成されるインク吸収層の透明性を低下させるという問題を有していた。

【0009】

上記沈降シリカの極性溶媒への分散性を改良して透明性の高い塗工液を得るため、沈殿法によって生成する沈降シリカを乾燥することなく湿潤状態のケーキとして回収することにより凝集性を緩和し、該ケーキの状態の沈降シリカ粒子を極性溶媒に分散させて分散性を改良しようとする試みが成され、提案されている。

【0010】

しかしながら、上記方法によっても、比表面積が大きい沈降シリカを対象とする場合には、沈降シリカが高度に分散した分散液を得るために、多大の時間と労力を必要とするばかりでなく、未だ、満足できる分散性を有する分散液が得られていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、比表面積が比較的大きい沈降シリカを高度に分散することにより、透明性が高く、且つ、安定性も良く、写真並みの画質が得られるインクジェット記録シートを得るために最適なインクジェット記録シート用塗工液を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、沈殿法によるシリカの生成反応を一定の条件に制限することによって、シリカ一次粒子径が微細であるにも拘わらず、凝集構造が弱く、小さい凝集粒子にまで容易に解砕できるシリカケーキが得られ、このシリカケーキを極性溶媒中で分散せしめて塗工液を調製することにより、従来の沈降シリカでは達成し得なかった、沈降シリカが高

度に分散した、透明性が高く、且つ、安定性も良好な塗工液の開発に成功し、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は、極性溶媒中にBET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカ粒子及びバインダーを含有する極性溶媒よりなり、該塗工液をシリカ濃度が1.5重量%となるように希釈して測定される透過率が20%以上であることを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液である。

【0014】

また、本発明は、前記解砕が容易なシリカケーキを使用して、上記塗工液を効率的に得るための塗工液の製造方法をも提供するものである。

【0015】

即ち、本発明によれば、BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカの水性ケーキであって、シリカ濃度5重量%となるように水に解砕して得られる水性分散液をシリカ濃度1.5重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数(n 値)が2以上である沈降シリカケーキとバインダーとを極性溶媒に分散させることを特徴とするインクジェット記録シート用塗工液の製造方法が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明において、沈降シリカは、沈殿法によって製造されるシリカを総称するものである。

【0017】

本発明において、沈降シリカは、BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは、 $220\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $240\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが使用される。即ち、BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の沈降シリカよりなるシリカケーキは、一次粒子径が大きく、これをいくら細かい凝集粒子にまで解砕しても、粒子径に限界があり、得られる塗工液の透明性を十分改良することができず、透明性の高いインク吸収層を得ることが困難となる。

【0018】

尚、BET比表面積とは、S. Brunauer、P. H. Emmett、E. TellerによるJ. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)に記載された多分子層吸着理論を応用して測定される比表面積であり、シリカの平均一次粒子径に相当すると考えられる。例えば、粉体工学会他編「改訂増補 粉体物性図説」(1985)にもあるように、一次粒子を球形と仮定すれば、比表面積と1次粒子の平均径には下記式(1)の関係があり、比表面積が大きいほど平均一次粒子径は微小となる。

【0019】

$$D = 6 / (S \cdot \rho) \quad (1)$$

(ここで、Dは平均一次粒子径、Sは比表面積、 ρ は粒子の密度を示す。)

また、本発明において用いられる極性溶媒は、シリカケーキが分散するものであれば特に制限なく使用できる。代表的な極性溶媒を例示すれば、水；メタノール、エタノール、2-プロパノールのようなアルコール類；エーテル類；ケトン類が使用できる。上記溶媒を2種類以上混合した分散媒も使用可能である。一般的には、水が好適に使用される。

【0020】

本発明において、上記極性溶媒中に分散させる沈降シリカの濃度は、特に制限されないが、一般に、10～40重量%、好ましくは、12～30重量%となるように調整される。また、塗工時には、上記塗工液中の固形分濃度を、必要に応じて、5～30重量%、好ましくは、5～20重量%に希釈して使用される。

【0021】

更に、本発明において、バインダーは、塗工液の調製に使用される公知の各種のバインダーを用いることができる。代表的なバインダーを具体的に示せば、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ガゼイン、でんぷん、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。

【0022】

そのうち、分散適性、塗料安定性の観点からポリビニルアルコール又はその誘導体が最も有効に使用されている。上記のポリビニルアルコール誘導体としては

、カチオン変性ポリビニルアルコール又はノニオン変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0023】

また、上記バインダーを2種類以上混合したバインダーも使用可能である。

【0024】

本発明において、沈降シリカに対するバインダーの配合割合は、公知の塗工液において一般に採用される割合が特に制限なく採用される。例えば、配合割合は、沈降シリカ100重量部に対して10～100重量部、好ましくは、30～60重量部である。

【0025】

本発明の塗工液の特徴は、上記した比較的大きいBET比表面積を有する沈降シリカを使用するにも拘わらず、そのシリカ粒子が極めて高度に分散していることにある。即ち、本発明の塗工液は、シリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した液の透過率が20%以上、特に25%以上であることを最大の特徴とするものである。また、本発明の塗工液において、上記透過率の上限は、一般に60%程度である。

【0026】

尚、本発明において、上記塗工液の透過率は、該塗工液と同種の極性溶媒を使用してシリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した該液の測定波長589nm(NaD線)の吸光度(τ)を分光光度計により測定し、下記式(2)により透過率(T)を求めた値である。

【0027】

$$T(\%) = 10^{(2 - \tau)} \quad (2)$$

比表面積が220m²/g以上の沈降シリカ粒子を使用して得られる塗工液において、上記のように高い透明性は、従来の塗工液では存在せず、本発明によって初めて達成されたものである。

【0028】

沈降シリカを分散した従来の塗工液が、上記透明性を達成することができない理由として、従来の沈降シリカは一次粒子径の粒度分布が広いため、強い凝集力

を有する超微細一次粒子が多量に存在し、前記本発明の塗工液に特定される高度な分散状態まで沈降シリカを分散させることが実質的にできないためであると考えられる。

【0029】

これに対して、本発明の塗工液に使用する沈降シリカは、後述する製造方法からも理解されるように、沈降シリカ粒子が生成する条件を一次粒子の粒度分布を狭くなるように調整されたものであり、上記超微細一次粒子が少なく、前記の優れた分散性を有するものと推定される。

【0030】

本発明の塗工液において、他の構成は公知の構成が特に制限なく採用される。例えば、沈降シリカ粒子の保存安定性や分散性を向上させるために、本発明の効果を損なわない範囲で、界面活性剤や防カビ剤等を少量添加しても良い。

【0031】

また、極性溶媒中において、アニオン性を呈するシリカ粒子をカチオン性に変性する目的で、シリカケーキとカチオン性樹脂とを極性溶媒中で混合及び分散を行い、カチオン変性した沈降シリカ分散液、すなわちカチオン性樹脂変性シリカ分散液を塗工液原料として使用しても良い。

【0032】

上記カチオン性樹脂としては、水に溶解した時、解離してカチオン性を呈する樹脂であれば、特に制限なく使用できる。第1～3級アミン基、または、第4級アンモニウム塩基を有する樹脂が好適である。具体的なものを例示すると、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリジアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート、ポリジアルキルアミノエチルメタクリルアミド、ポリジアルキルアミノエチルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドアミン、ジシアンジアミド-ホルマリン縮合物、ジシアンジアミドポリアルキル-ポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の化合物及びこれらの塩酸塩、更にポリジアルリジメチルアンモニウムクロライド及びそのアクリルアミド等の共重合物、ポリジアルリメチルアミン塩酸塩、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライ

ド4級塩等を挙げることができる。

【0033】

また、カチオン性樹脂の配合量は、沈降シリカ100重量部に対して、3～50重量部、特に3～15重量部が好ましい。かかるカチオン性樹脂の量が、シリカ100重量部に対して3重量部より少なくなるように調整した場合、シリカ粒子の表面電荷のバランスが不均一となり、該シリカ粒子が強固な凝集を起こし易くなる傾向にある。また、カチオン性樹脂の量がシリカ100重量部に対して50重量部より多くなるように調整した場合、粘度が高くなり、分散処理が困難となる場合がある。

【0034】

本発明の塗工液の製造方法は、特に制限されるものではないが、好適な方法として、BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカの水性ケーキであって、シリカ濃度5重量%の水性分散液としたときの光散乱指数（ n 値）が2以上である沈降シリカケーキとバインダーとを極性溶媒に分散させる方法が挙げられる。

【0035】

上記本発明の塗工液の製造方法は、塗工液を構成するシリカ粒子の極性溶媒への供給を、比較的大きいBET比表面積を有しながら、極性溶媒に分散した場合に極めて良好な分散性を示す、上記特定の沈降シリカケーキ（以下、「特定ケーキ」ともいう）によって行うことにある。

【0036】

以下、上記特定シリカケーキについて説明する。

【0037】

即ち、特定シリカケーキは、シリカ濃度5重量%となるように水に解砕して得られる水性分散液をシリカ濃度1.5重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数（ n 値）が2以上、好ましくは、2.1以上、さらに好ましくは、2.2以上である。

【0038】

尚、上記 n 値は、分散液中のシリカの分散状態を表す指標であり、分散性が向

上するに連れてこの値は大きくなる。従って、 n 値が大きいほど微細な分散状態であると考えられるので、シリカケーキがもつ凝集構造の壊れ易さの指標となる。

【0039】

上記 n 値は、Journal of Ceramic Society of Japan, 101 [6], 707-712 (1993)に記載の方法に準じて測定した値である。即ち、市販の分光光度計を用いて、光の波長(λ)が460 nm~700 nmの範囲の分散液のスペクトルを測定することにより、吸光度(τ)を求め、 $\log(\lambda)$ に対して $\log(\tau)$ をプロットし、下記式(3)を用いて直線の傾き($-n$)を最小二乗法で求める。

【0040】

$$\tau = \alpha \lambda^{-n} \quad (3)$$

(ここで、 τ は吸光度、 α は定数、 λ は光の波長、そして n は光散乱指数を示す。)

また、上記 n 値の測定において、沈降シリカの水性ケーキより調製されるシリカ濃度5重量%の水性分散液は、該水性ケーキに上記シリカ濃度となるようにイオン交換水を加え、プロペラミキサーで攪拌して予備混合を行い、得られたスラリーを、高圧ホモジナイザーを用いて処理圧力78 MPaで一回処理を行うことにより得られたものである。

【0041】

本発明のシリカケーキの他の構成は、特に制限されないが、水分含有率が83~93重量%の範囲であることが、シリカ分散液を製造する場合、粉碎がよりし易いので好ましい。さらに好適には、85~92重量%である。

【0042】

さらに、シリカケーキを水に分散した5重量%の分散液のpH値が、3~7の範囲にあることが、シリカケーキの解砕性をより向上することができるため好ましい。より好適には、pHが3.5~6.5である。

【0043】

上述したシリカケーキの製造方法は特に制限されるものではないが、代表的な

製造方法を例示すれば、下記の方法が挙げられる。

【0044】

即ち、反応液のpHを7.5～11.5の範囲内で一定値に保持し、且つ反応温度を90℃以上に保持しながら、珪酸アルカリと鉍酸とを該反応液に同時に添加して沈降シリカを生成せしめ、該沈降シリカを上記反応液より湿潤状態で分離する方法が好適である。

【0045】

上記シリカケーキの製造方法において、珪酸アルカリとしては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等が使用できるが、工業用原料としては珪酸ナトリウムが一般的である。また、珪酸アルカリの化学式は、Mをアルカリ金属(NaやK)とすると、一般に $M_2O \cdot xSiO_2$ と表記され、xは SiO_2/M_2O のモル比である。

【0046】

上記珪酸アルカリは、どのようなモル比のものでも特に限定せず使用できるが、一般的には2～4、好ましくは、3.0～3.5のモル比の珪酸アルカリが好適に使用できる。また、使用時の濃度も特に限定されるものではなく、工業用として入手可能なものをそのまま反応液に添加することもできるし、適度に希釈して使用することも可能である。珪酸アルカリ中の SiO_2 濃度で50～300g/Lが一般的な目安である。

【0047】

前記鉍酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等が使用できるが、工業用としては、一般に硫酸が使用される。鉍酸の濃度についても特に限定されず、工業用として入手可能なものをそのまま反応液に添加することもできるし、適度に希釈して使用することも可能である。

【0048】

また、上記珪酸アルカリと鉍酸との中和反応時の反応温度は90℃以上であることが好ましい。反応温度が90℃より低いと、シリカの一次粒子径に分布が生じ易く、かかる分布においてごく微小な粒子はシリカの分散に不利に働き、また、大きな粒子はシリカ分散液、延いてはこれを使用して得られる塗工液の透明性

を低下させる傾向があると考えられる。特に、92～98℃が実施する上では好適な温度範囲である。

【0049】

さらに、上記シリカケーキの製造方法における沈降シリカの合成反応では、反応液のpHを一定値に保持することが重要である。即ち、pH値が一定である場合、生成するシリカの一次粒子径の分布がより狭まるため、上述と同様に、分散にとって不利に作用するごく微小な粒子が少なく、しかも、透明性に不利に働く大粒子も少なくなるので好ましい。

【0050】

尚、上記「一定値」とは、多少の変動は許容されるものであり、その変動幅は、±0.3以内が好ましく、±0.2以内がより好ましい。

【0051】

上記反応液のpHを一定値に保持する手段として、珪酸アルカリと鉍酸とを同時に反応液に添加する操作が採用される。

【0052】

上記反応液のpHは、その値を一定に保つとともに、その値を7.5～11.5に調整することが好ましい。即ち、反応液のpH値が7.5を下回ると反応が不安定になりやすいし、11.5を超える条件は生産性が低下する傾向がある。より好ましいpH値の範囲は、8～11である。

【0053】

目的とする沈降シリカが生成した後は、反応液を安定化させるために、鉍酸のみを添加してpHを7以下、好ましくは6以下にすることが望ましい。また、反応液の安定化には、珪酸アルカリと鉍酸の同時添加を一旦停止して反応液を一定時間攪拌したり、同時添加終了後に温度を保持したまま一定時間の攪拌を継続したりといった、いわゆる熟成の工程を施すことも可能である。

【0054】

また、本発明シリカケーキの製造方法における好適な態様としては、反応終了時の反応混合物中のシリカ固形分濃度を5重量%以下、好ましくは、3.5～4.7重量%に調整することが、得られる沈降シリカのBET比表面積を前記範囲

に調整するために有効である。

【0055】

加えて、沈澱法による沈降シリカの製造方法において一般に実施されているように、反応液中に電解質、一般には硫酸ナトリウムを適宜添加することも何ら制限なく実施できる。

【0056】

上記の反応によって得られた反応液より、ろ過によって沈降シリカを分離し、必要に応じて、水洗し、脱水してシリカケーキを得ることができる。

【0057】

上記ろ過、水洗、脱水には、フィルタープレス等の装置が一般に使用される。

【0058】

このようにして得られたシリカケーキは、極性溶媒に対する分散性が極めて良好であり、簡単な解砕によって沈降シリカが高度に分散した前記塗工液を得ることができる。

【0059】

本発明の塗工液の製造方法において、上述のシリカケーキをバインダーとともに極性溶媒に分散させる方法は特に制限されない。

【0060】

一般には、特定シリカケーキを極性溶媒に解砕してシリカ分散液とした後、該シリカ分散液にバインダーを添加する方法が好適である。

【0061】

シリカ分散液の調製方法について代表的な方法を例示すれば、特定シリカケーキと極性溶媒とを各々所定量ずつ配合した後、分散機を用いて、シリカケーキを極性溶媒中において解砕して分散する方法、極性溶媒を分散槽に予め仕込んだ後、分散機を稼働させながら、徐々にシリカケーキを投入し、解砕・分散する方法等を挙げることができる。また、必要に応じて、上記の手法を用いてシリカケーキを極性溶媒中で解砕して分散した後に、分散液中のシリカ粒子を好適な範囲の平均粒子径まで更に微分散するための高度な分散手段を施す方法が好適に採用される。

【0062】

上記の解砕・分散に用いる分散機は特に制限されないが、プロペラ羽根、タービン羽根、パドル翼を有する一般攪拌機、ディスパーミキサー等の高速回転遠心放射型攪拌機、ホモジナイザー、ホモミキサー、ウルトラミキサー等の高速回転せん断型攪拌機、コロイドミル、プラネタリミキサーなどの分散機が挙げられる。

上記の分散機の中でも強力なせん断力を有する分散機が好適である。具体的には、高速せん断型攪拌機や、プロペラ羽根及びパドル翼に更に高速せん断型攪拌機を組み合わせた複合型分散機、プラネタリーミキサーと高速回転遠心放射型攪拌機又は高速回転せん断型攪拌機を組み合わせた複合型分散機等が挙げられる。

【0063】

また、前記高度な分散方法は特に制限されないが、ビーズミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー等を用いた分散処理が挙げられる。中でも高圧ホモジナイザーを用いた分散処理が好ましい。

【0064】

このようにして得られた沈降シリカ分散液を適度な濃度とするため、極性溶媒により希釈する操作や各種の濃縮操作等を適宜実施することも何ら問題なく実施できる。

【0065】

上記の沈降シリカ分散液を濃縮する操作は、既知の濃縮方法を特に制限なく実施することができる。例えば、極性溶媒の沸点に昇温して行う蒸発濃縮法や減圧下で極性溶媒の沸点を下降せしめて行う減圧蒸発法、更には圧力をかけてポリスルホン、ポリアクリロニトリル、セルロース等の有機薄膜を用いて極性溶媒の除去を行う限外ろ過法などが挙げられる。

【0066】

また、上記沈降シリカを極性溶媒に分散せしめたシリカ分散液としては、極性溶媒中の沈降シリカの平均粒子径が300nm以下であり、且つ、粒子径500nm以上の凝集粒子の割合が5体積%であることが好ましい。

【0067】

尚、上記沈降シリカの粒子径は、極性溶媒中の凝集粒子の直径を光散乱回折式の粒度分布計で測定した値であり、その平均粒子径は、該凝集粒子について体積基準算術平均径 D_{50} を求めた値である。

【0068】

上記極性溶媒中の沈降シリカの平均粒子径が 300 nm を超える場合、得られる塗工液の透明性が低下する傾向にあり、また、粒子径 500 nm 以上の凝集粒子の割合が 5 体積% を超える場合も塗工液の透明性が低下するばかりでなく、塗工液の安定性も低下する傾向にある。

【0069】

上述の製造方法で得られた沈降シリカ分散液とバインダーとを混合し、塗工液を製造する方法は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、プロペラ翼、タービン翼を有する一般攪拌機、ホモジナイザー、ホモミキサー等の高速回転せん断形攪拌機等を装着した混合槽中に沈降シリカ分散液とバインダーとを投入し、混合する方法が一般的である。

【0070】

上記塗工液の製造方法において、本発明の効果を著しく低下させない範囲で、公知の任意の添加剤を配合することができる。代表的な添加剤を例示すれば、カチオン性樹脂等の耐水性向上剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、界面活性剤、 pH 調整剤、消泡剤、防カビ剤などを挙げることができる。

【0071】

上記の任意の添加剤の塗工液への添加方法は、前述した塗工液の製造方法において、特に制限なく、公知の方法で添加することができる。例えば、沈降シリカ分散液とバインダーとの混合後に添加・混合する方法、予めバインダーに添加・混合する方法、予め沈降シリカ分散液に添加・混合する方法等が挙げられる。また、前段階の沈降シリカ分散液の製造方法において、シリカケーキを極性溶媒中に分散する際に予め添加しておいても良い。

【0072】

【実施例】

以下、本発明を具体的に説明するため、実施例及び比較例を示すが、本発明は

これらの実施例のみに制限されるものではない。

【0073】

尚、シリカケーキに関する測定方法は、以下の通りである。

【0074】

1. BET比表面積

シリカケーキを乾燥器(120℃)に入れて乾燥した後、マイクロメリテックス社製のアサップ2010を使用して、窒素吸着量を測定し、相対圧0.2における1点法の値を採用した。

【0075】

2. シリカケーキの水分含有率

シリカケーキを105℃に保温した乾燥器中に2時間入れ、水分乾燥前後の重量から算出した。

【0076】

3. シリカ濃度5重量%分散液のpH測定

予め水分含有率を測定したシリカケーキとイオン交換水とを、シリカ濃度が5重量%となるように配合し、プロペラミキサーで攪拌混合してスラリー化し、市販のpH計を使用して25℃における値を測定した。

【0077】

4. n値の測定

予め水分含有率を測定したシリカケーキに、シリカ濃度が5重量%となるよう、イオン交換水を加え、プロペラミキサーで攪拌することにより予備混合を行い、スラリー化した。得られたスラリーを、高圧ホモジナイザー(ナノマイザー製;ナノマイザー、LA-31)を用いて処理圧力78MPaで1回処理することにより、シリカ分散液を調製した。次にこのシリカ分散液の可視光吸収スペクトルを、分光光度計(日本分光製、Ubest-35型)を用いて測定した。まず、光路長10mmのセルを用い、参照セル及び試料セルにそれぞれイオン交換水を満たし、全波長範囲にわたってゼロ点校正を行った。次に、沈降シリカ分散液のシリカ濃度が1.5重量%となるようにイオン交換水で希釈し、試料セルに入れて、波長(λ)460~760nmの吸光度(τ)を測定した。 $\log(\lambda)$

及び $\log(\tau)$ をプロットし、前述した式(3)を用いて直線の傾き $(-n)$ を最小二乗法で求めた。

【0078】

5. 反応終了時の反応混合物中のシリカ固形分濃度

反応終了時の反応混合物 100 mL を採取し、No. 5Aろ紙を用いてろ過し、ろ過残渣に純水 1 L を加えて洗浄した。この残渣を乾燥器 (120℃) で乾燥した後、重量を測定し、単位反応液量 (100 mL) 中のシリカ固形分重量 (g) を % で表示した。

【0079】

また、シリカ分散液及び塗工液に関する測定方法は、以下の通りである。

【0080】

1. 粒度分布及び平均粒子径の測定

光散乱回折式の粒度分布測定装置 (コールター製、コールター LS-230) を用いて、シリカの屈折率 1.458、分散媒として用いている水の屈折率 1.332 の条件で粒度分布を測定し、500 nm 以上の粒子の体積割合及び、体積基準算術平均径 D_{50} を算出した。この体積基準算術平均径を平均粒子径とした。

【0081】

塗工液に関する測定方法は、以下の通りである。

【0082】

2. 塗工液の透明性

塗工液のシリカ濃度が 1.5 重量% となるようにイオン交換水で希釈し、該希釈された塗工液の吸光度 (τ) を分光光度計 (日本分光製、Ubest-35 型) を用いて測定し、前述した式(2)より透過率 (T) を算出した。本測定において、光路長は 10 mm、測定波長は 589 nm (NaD 線) とした。

【0083】

3. 塗工液の安定性

塗工液を 5 日間放置し、塗工液中の凝集物の発生の有無を目視により観察した。

【0084】

◎:凝集物の発生が認められない。

【0085】

○:凝集物の発生がほとんど認められない。

【0086】

△:凝集物の発生が僅かに認められる。

【0087】

×:凝集物の発生が認められる。

【0088】

4. 塗工層の透明性

塗工液をバーコーダーで塗工量が 20 g/m^2 になるように PET シート (メリネックス 705、アイ・シー・アイ・ジャパン製) の表面に塗布乾燥し、PET シート上に塗工層を作成した。得られたシートのヘーズをヘーズメーター (スガ試験機社製、カラーコンピューター) を用いて、JIS K 7136 の測定方法に準じて測定を行い、塗工層の透明性を下記の基準で評価した。

【0089】

◎:ヘーズ 50%以下

○:ヘーズ 50%~60%

△:ヘーズ 60%~70%

×:ヘーズ 70%以上

シリカケーキの製造方法は、以下の通りである。

【0090】

(シリカケーキ A の調製)

珪酸ナトリウム溶液 (SiO_2 濃度 10 g/L 、モル比 $x = 3.4$) 6 L を反応槽に仕込み、プロペラ式攪拌翼で混合しながら、加熱して 95°C とした。温度を 95°C に保持したまま、攪拌下に、珪酸ナトリウム溶液 (SiO_2 濃度 180 g/L 、モル比 $x = 3.4$) を 32 mL/min 、及び、硫酸 (濃度 221 g/L) を 12 mL/min で同時に反応槽へ 50 分間にわたり添加した。この間、反応液の pH は $10.2 \sim 10.5$ であった。同時添加終了後、 95°C を保持し

たまま40分間攪拌を継続した。続いて、上記の硫酸をpHが3.0となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、4.2%であった。

【0091】

反応スラリーを減圧ろ過し、イオン交換水にて洗浄してシリカケーキを得た。このシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有率が89.5重量%、5%分散液pHが5.1、BET比表面積 $276\text{ m}^2/\text{g}$ 、n値は2.4であった。

【0092】

(シリカケーキBの調製)

反応液中へ添加した珪酸ナトリウム溶液を SiO_2 濃度 270 g/L 、添加速度 21 mL/min とし、同時添加終了後に硫酸をpHが4.5となるまで添加した以外は、実施例1と同様の操作を実施した。

同時添加時のpHは10.4~10.6であった。また、反応終了時のシリカ固形分濃度は、4.5%であった。

【0093】

反応スラリーからろ過、洗浄して得られたシリカケーキの物性は、水分含有率が89.0重量%、5%分散液pHが6.4、BET比表面積 $265\text{ m}^2/\text{g}$ 、n値は2.5であった。

【0094】

(シリカケーキCの調製)

珪酸ナトリウム溶液(SiO_2 濃度 50 g/L 、モル比 $x=3.2$)8L、及び硫酸ナトリウム92gを反応槽中に仕込み、攪拌下に、温度を 40°C として、硫酸(221 g/L)を 31 mL/min で15分間添加した。次いで、反応液を攪拌下に温度を 95°C まで昇温した。 95°C に保持した状態で、上記の硫酸を 5.1 mL/min で反応混合物のpHが5.5になるまで加えた。生成した沈降シリカは実施例1と同様の操作でろ過、洗浄した。

【0095】

得られたシリカケーキの物性は、水分含有量が88.9重量%、5%分散液pHが6.0、BET比表面積 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 、n値は1.6であった。

【0096】

(シリカケーキDの調製)

珪酸ナトリウム溶液 (SiO_2 濃度 10 g/L 、モル比 $x = 3.4$) 2.2 L を反応槽に仕込み、反応温度を 87°C に保持した。この中へ珪酸ナトリウム溶液 (SiO_2 濃度 90 g/L 、モル比 $x = 3.4$) を 38 mL/min 、及び、硫酸 (濃度 221 g/L) を 6.5 mL/min で同時に反応槽へ 110 分間にわたり添加した。この間、反応液の pH は $10.0 \sim 10.3$ であった。同時添加終了後、 87°C を保持したまま 10 分間攪拌を継続し、引き続いて、上記の硫酸を pH が 3.5 となるまで添加して反応スラリーを得た。シリカ固形分濃度は、 5.5% であった。

【0097】

反応スラリーをろ過、洗浄して得られたシリカケーキの物性を測定したところ、水分含有量が 87.3 重量%、 5% 分散液 pH が 5.4 、 BET 比表面積 $197 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 n 値は 0.9 であった。

【0098】

実施例1

シリカケーキAをコロイドミル (PUC社製、コロイドミルK60) により、スラリー化した後、所定量のイオン交換水を用いて希釈し、シリカ濃度 10 重量%の予備分散液を得た。この予備分散液を高圧ホモジナイザー (ナノマイザー製、ナノマイザーLA-31) を用いて処理圧力 78 MPa で分散処理を行い、沈降シリカ分散液を得た。この沈降シリカ分散液 50 g と 10 重量%のポリビニルアルコール水溶液 (クラレ製、PVA117) 25 g とをプロペラミキサーで攪拌・混合し、塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表1に、塗工液の物性を表2に示した。

【0099】

実施例2

シリカケーキをシリカケーキBとした以外は、実施例1と同様にして沈降シリカ分散液及び塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表1に、塗工液の物性を表2に示した。

【0100】

比較例 1

シリカケーキをシリカケーキ C とした以外は、実施例 1 と同様にして沈降シリカ分散液及び塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表 1 に、塗工液の物性を表 2 に示した。

【0101】**比較例 2**

シリカケーキをシリカケーキ D とした以外は、実施例 1 と同様にして沈降シリカ分散液及び塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表 1 に、塗工液の物性を表 2 に示した。

【0102】**実施例 3**

シリカケーキ A をコロイドミル (PUC 社製、コロイドミル K60) により、スラリー化した後、所定量のイオン交換水を用いて希釈し、シリカ濃度 10 重量 % の予備分散液を得た。この予備分散液 500 g とジアリルメチルアミン塩酸塩重合物を 20 重量 % の濃度で含有するカチオン性樹脂水溶液 12.5 g とを混合し、ウルトラミキサー (みづほ工業製、ウルトラミキサー LR-2) を用いて混合することにより、予備混合液を得た。この予備混合液を高圧ホモジナイザー (ナノマイザー製、ナノマイザー LA-31) を用いて処理圧力 78 MPa で分散処理を行い、沈降シリカ分散液を得た。この沈降シリカ分散液 50 g と 10 重量 % のポリビニルアルコール水溶液 (クラレ製、PVA117) 25 g とをプロペラミキサーで攪拌・混合し、塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表 1 に、塗工液の物性を表 2 に示した。

【0103】**実施例 4**

シリカケーキをシリカケーキ B とした以外は、実施例 3 と同様にして沈降シリカ分散液及び塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表 1 に、塗工液の物性を表 2 に示した。

【0104】**比較例 3**

シリカケーキをシリカケーキ C とした以外は、実施例 3 と同様にして沈降シリカ分散液及び塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表 1 に、塗工液の物性を表 2 に示した。

【0105】

比較例 4

シリカケーキをシリカケーキ D とした以外は、実施例 3 と同様にして沈降シリカ分散液及び塗工液を得た。得られた沈降シリカ分散液の物性を表 1 に、塗工液の物性を表 2 に示した。

【0106】

【表 1】

表 1

| | シリカケーキ | | シリカ分散液 | |
|-------|---------------------------|-----|-------------|--------------------|
| | 比表面積 m ² /g | n 値 | 平均粒子径 nm | 500nm 以上の割合 体積% |
| 実施例 1 | 276 | 2.4 | 137 | 0.6 |
| 実施例 2 | 265 | 2.5 | 133 | 0.5 |
| 比較例 1 | 280 | 1.6 | 380 | 12.9 |
| 比較例 2 | 197 | 0.9 | 346 | 13.1 |
| 実施例 3 | 276 | 2.4 | 193 | 3.6 |
| 実施例 4 | 265 | 2.5 | 171 | 2.6 |
| 比較例 3 | 280 | 1.6 | 3,584 | 34.9 |
| 比較例 4 | 197 | 0.9 | 433 | 15.4 |

【表 2】

表 2

| | 塗工液 | | 塗工層 |
|-------|----------|-----|-----|
| | 透過率 % | 安定性 | 透明性 |
| 実施例 1 | 40 | ○ | ◎ |
| 実施例 2 | 41 | ○ | ◎ |
| 比較例 1 | 17 | ○ | △ |
| 比較例 2 | 2 | ○ | × |
| 実施例 3 | 25 | ◎ | ○ |
| 実施例 4 | 32 | ◎ | ○ |
| 比較例 3 | 6 | ◎ | × |
| 比較例 4 | 1 | ◎ | × |

【発明の効果】

以上のように、BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカの水性ケーキであって、シリカ濃度5重量%となるように水に解砕して得られる水性分散液をシリカ濃度1.5重量%となるように希釈した該分散液の光散乱指数（ n 値）が2以上である沈降シリカケーキを用いて製造したインクジェット記録シート用塗工液は、シリカ濃度1.5重量%になるように希釈した該分散液の透過率が20%以上であるような透明性の高い該塗工液であり、この該塗工液を用いて作成した塗工層は、従来の塗工液と比較して、透明性が高いことから、写真画質を得るのに最適なインクジェット記録シートを製造することが可能となる。尚、本発明の塗工液を用いて製造されるインクジェット記録シートの支持体は、特に限定されず、透明又は不透明支持体が使用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチックフィルム類、上質紙、アート紙、ポリエチレンラミネート紙などの紙類、合成紙などが適宜使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 写真画質調インクジェット記録シートの原料として好適に使用することができる透明性が高く、且つ安定性の良好なインクジェット記録シート用塗工液を提供する。

【構成】 極性溶媒中にBET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカ粒子及びバインダーを含有する極性溶媒よりなり、シリカ濃度が1.5重量%となるように希釈した該塗工液の透過率が20%以上であるインクジェット記録シート用塗工液であって、BET比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の沈降シリカの水性ケーキであって、シリカ濃度5重量%となるように水に解砕して得られる水性分散液をシリカ濃度1.5重量%となるように希釈した分散液の光散乱指数（n値）が2以上である沈降シリカケーキとバインダーとを極性溶媒に分散させることによって得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2002-201112

出願人履歴情報

識別番号

[000003182]

- | | |
|----------|---------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年 4月 6日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 山口県徳山市御影町1番1号 |
| 氏 名 | 株式会社トクヤマ |
| 2. 変更年月日 | 2003年 4月 23日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 山口県周南市御影町1番1号 |
| 氏 名 | 株式会社トクヤマ |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.